

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171937

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8		H 0 1 G 4/12	3 5 8
C 0 4 B 35/46			H 0 1 B 3/12	3 0 3
H 0 1 B 3/12	3 0 3		C 0 4 B 35/46	D

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-349732

(22) 出願日 平成7年(1995)12月20日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 坂 本 盛 彦

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 佐 野 晴 信

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 和 田 博 之

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 全啓

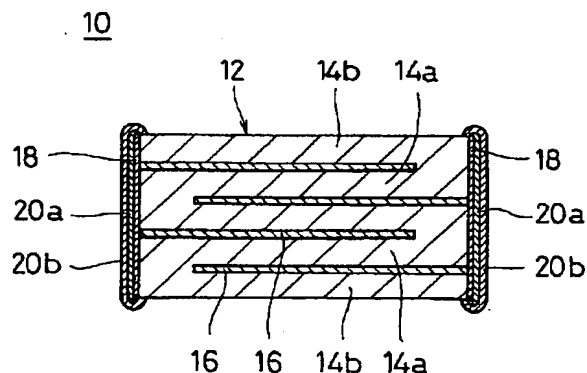
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低酸素分圧であっても半導体化せずに焼成可能で、誘電率及び絶縁抵抗が高く、高電界強度下における絶縁抵抗の低下率が低く、誘電体厚みを薄くしても信頼性に優れ、高温負荷、耐湿負荷等の耐候性能に優れた、小型大容量の積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体セラミック層14a、14bが、 $(1-\alpha-\beta)\{BaO\}_m \cdot TiO_2 + \alpha\{(1-x)M_2O_3 + xRe_2O_3\} + \beta(Mn_{1-y-z}Ni_yCo_z)O$ ($0.0025 \leq \alpha \leq 0.025$ 、 $0.0025 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $\beta/\alpha \leq 4$ 、 $0 < x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y < 1.0$ 、 $0 \leq z < 1.0$ 、 $0 \leq y+z < 1.0$ 、 $1.000 < m \leq 1.035$) で表される主成分100モルに対して、副成分がMgOを0.5~5.0モル含有し、上記成分を100重量部として、 $Li_2O-(Si, Ti)O_2-Al_2O_3-ZrO_2$ 系の酸化物を0.2~0.3重量部含有した材料によって構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の誘電体セラミック層、それぞれの端縁が前記誘電体セラミック層の両端面に露出するように前記誘電体セラミック層間に形成された複数の内部電極、および露出した前記内部電極に電気的に接続されるように設けられた外部電極を含む積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.02重量%以下のチタン酸バリウムと、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化マンガ、酸化コバルトおよび酸化ニッケルとからなり、次の組成式、

$$(1-\alpha-\beta) \{ \text{BaO} \}_m \cdot \text{TiO}_2 + \alpha \{ (1-x) \text{M}_2 \text{O}_3 + x \text{Re}_2 \text{O}_3 \} + \beta (\text{Mn}_{1-y-z} \text{Ni}_y \text{Co}_z) \text{O}$$

(ただし、 $\text{Re}_2 \text{O}_3$ は、 $\text{Gd}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2 \text{O}_3$ の中から選ばれる一種類以上であり、 $\text{M}_2 \text{O}_3$ は、 $\text{Sc}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2 \text{O}_3$ の中から選ばれる一種類以上であり、

α 、 β 、 m 、 x 、 y 、 z は、
 $0.0025 \leq \alpha \leq 0.025$
 $0.0025 \leq \beta \leq 0.05$
 $\beta/\alpha \leq 4$
 $0 < x \leq 0.50$
 $0 \leq y < 1.0$
 $0 \leq z < 1.0$
 $0 \leq y+z < 1.0$

$1.000 < m \leq 1.035$)

で表される主成分100モルに対して、副成分として、酸化マグネシウムを MgO に換算して、0.5~5.0モルを添加含有し、さらに、上記成分を100重量部として、 $\text{Li}_2 \text{O}$ — $(\text{Si}, \text{Ti}) \text{O}_2$ — $\text{Al}_2 \text{O}_3$ — ZrO_2 系の酸化物を0.2~3.0重量部含有した材料によって構成され、前記内部電極はニッケルまたはニッケル合金によって構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】 前記 $\text{Li}_2 \text{O}$ — $(\text{Si}, \text{Ti}) \text{O}_2$ — $\text{Al}_2 \text{O}_3$ — ZrO_2 系の酸化物が、 $\{ \text{Li}_2 \text{O}, (\text{Si}_{1-w} \text{Ti}_w) \text{O}_2, \text{M} \}$ (ただし、 $0.30 \leq w \leq 1.0$ 、 M は $\text{Al}_2 \text{O}_3$ および ZrO_2 から選ばれる少なくとも1種類)の三角図としたときに(モル%で示す)、
A(20, 80, 0)
B(10, 80, 10)
C(10, 70, 20)
D(35, 45, 20)
E(45, 45, 10)

F(45, 55, 0)

(ただし、直線A—F上の組成の場合は $0.3 \leq w < 1.0$)の6点を結ぶ6本の直線で囲まれた組成範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層によって構成されていることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層からなる第1層と、その上のメッキ層からなる第2層とからなる、請求項1または請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電子機器に用いられる積層セラミックコンデンサ、特に、ニッケルまたはニッケル合金からなる内部電極を有する積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 BaTiO_3 を主成分とする従来の誘電体材料を積層セラミックコンデンサに用いた場合、中性または還元性の低酸素分圧下で焼成すると還元され、半導体化を起こすという問題点があった。したがって、内部電極としては、誘電体磁器材料の焼結する温度下でも溶解することなく、かつ誘電体磁器材料を半導体化させない高酸素分圧下で焼成しても酸化することのない貴金属を用いる必要があった。このように、積層セラミックコンデンサの内部電極として、たとえばパラジウム、白金等の貴金属を用いる必要があるため、製造される積層セラミックコンデンサの低コスト化の大きな妨げとなっていた。

【0003】そこで、上述の問題点を解決するために、たとえばニッケル等の安価な卑金属を内部電極材料として使用することが望まれていた。しかし、このような卑金属を内部電極材料として使用し、従来の条件下で焼成すると、電極材料が酸化されてしまい、電極としての機能を果たさなくなってしまう。そのため、このような卑金属を内部電極として使用するためには、酸素分圧の低い中性または還元性の雰囲気中で焼成しても磁器材料が半導体化することなく、十分な比抵抗と優れた誘電特性とを有する積層セラミックコンデンサが望まれていた。これらの条件を満たす材料として、たとえば特開昭62-256422号に開示されている BaTiO_3 — CaZrO_3 — MnO — MgO 系の組成や、特開昭63-103861号に開示されている BaTiO_3 — MnO — MgO —希土類酸化物系の組成や、あるいは特公昭61-14610号に開示されている BaTiO_3 — $(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ca}) \text{O}$ — $\text{Li}_2 \text{O}$ — SiO_2 — MO (M

O: BaO, SrO, CaO) 系の組成等が提案されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭62-256422号に開示されている非還元性誘電体磁器組成物では、 CaZrO_3 や焼成過程で生成する CaTiO_3 が、Mn等とともに異相を生成しやすいため、高温における信頼性の低下につながる危険があった。

【0005】また、特開昭63-103861号に開示されている非還元性誘電体磁器組成物では、絶縁抵抗および容量の温度変化率が主成分である BaTiO_3 の結晶粒径に大きく影響を受け、安定した特性を得るための制御が困難である。さらに、絶縁抵抗も静電容量との積 (CR積) で示した場合、1000~2000 ($\Omega \cdot \text{F}$) であり、実用的であるとは言い難い。

【0006】さらに、特公昭61-14610号等を開示されている非還元性誘電体磁器組成物では、得られる誘電体の誘電率が2000~2800であり、Pd等の貴金属を使用している従来の誘電体磁器組成物の誘電率である3000~3500と比較すると劣っている。したがって、この組成物をコストダウンのために、そのまま従来の材料と置き換えるのは、コンデンサの小型大容量化という点で不利であり、問題点が残されていた。

【0007】さらに、これまでに提案されている非還元性誘電体磁器組成物では、室温での絶縁抵抗は高いものの、高温下において著しく抵抗値が低下する傾向があった。この傾向は、特に高電界強度下において顕著であったため、誘電体層の薄層化を行う場合に大きな障害となっていた。そのため、非還元性誘電体磁器組成物を用いた薄層の積層コンデンサは実用化に至っていなかった。また、これらの非還元性誘電体磁器組成物は、Pd等を内部電極とする従来の材料と比較して、高温・高温下における信頼性 (いわゆる耐湿負荷特性) についても劣るという欠点を有していた。本願発明者等は、これまでに、非還元性誘電体磁器組成物として、特開平05-009066~009068号等に、上記の問題点を解決すべく新たな組成を提案してきた。しかし、その後の市場の要求特性、特に高温、高湿下で要求される特性がより厳しくなったことから、さらに特性の優れた組成を提案する必要性が生じてきた。

【0008】それゆえに、この発明の主たる目的は、低酸素分圧であっても半導体化することなく焼成可能であり、かつ誘電率が3000以上、絶縁抵抗が静電容量との積 (CR積) で示した場合に6000 $\Omega \cdot \text{F}$ 以上であり、高電界強度下における絶縁抵抗の低下率が低く、誘電体厚みを薄くしても信頼性に優れて定格電圧も高く、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性及びEIA規格で規定するX7R特性を満足し、さらには、高温負荷、耐湿負荷等の耐候性能に優れた、小型大容量

の積層セラミックコンデンサを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、複数の誘電体セラミック層と、それぞれの端縁が誘電体セラミック層の両端面に露出するように誘電体セラミック層間に形成された複数の内部電極、および、露出した内部電極に電気的に接続されるように設けられた外部電極を含む積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層が、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.02重量%以下のチタン酸バリウムと、酸化イトリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化マンガン、酸化コバルトおよび酸化ニッケルとからなり、次の組成式、 $(1-\alpha-\beta) \{ \text{BaO} \}_m \cdot \text{TiO}_2 + \alpha \{ (1-x) \text{M}_2\text{O}_3 + x \text{Re}_2\text{O}_3 \} + \beta (\text{Mn}_{1-y-z} \text{Ni}_y \text{Co}_z) \text{O}$ (ただし、 Re_2O_3 は、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 の中から選ばれる一種以上、 M_2O_3 は Y_2O_3 、 Sc_2O_3 の中から選ばれる一種以上、 α 、 β 、 m 、 x 、 y 、 z は、 $0.0025 \leq \alpha \leq 0.025$ 、 $0.0025 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $\beta/\alpha \leq 4$ 、 $0 < x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y < 1.0$ 、 $0 \leq z < 1.0$ 、 $0 \leq y+z < 1.0$ 、 $1.000 < m \leq 1.035$) で表される主成分100モルに対して、副成分として、酸化マグネシウムを MgO に換算して0.5~5.0モル添加含有し、さらに、上記成分を100重量部として、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{(Si, Ti)O}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系の酸化物を0.2~3.0重量部含有した材料によって構成され、内部電極はニッケルまたはニッケル合金によって構成される、積層セラミックコンデンサである。

【0010】 $\text{Li}_2\text{O}-\text{(Si, Ti)O}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系の酸化物は、 $\{ \text{Li}_2\text{O}, (\text{Si}_w \text{Ti}_{1-w}) \text{O}_2, \text{M} \}$ (ただし、 $0.30 \leq w \leq 1.0$ 、 M は Al_2O_3 および ZrO_2 から選ばれる少なくとも1種類) の三角図としたときに (モル%で示す)、A (20, 80, 0)、B (10, 80, 10)、C (10, 70, 20)、D (35, 45, 20)、E (45, 45, 10)、F (45, 55, 0)、(ただし、直線A-F上の組成の場合は $0.3 \leq w < 1.0$) の6点を結ぶ6本の直線で囲まれた組成範囲にあることが好ましい。

【0011】外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層によって構成されているのが好ましい。また、外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層からなる第1層と、その上のメッキ層からなる第2層とからなるのが好ましい。

【0012】

【発明の効果】この発明にかかる積層セラミックコンデンサは、中性または還元性の雰囲気中において1260~1300℃の温度で焼成しても、絶縁抵抗が静電容量

との積(CR積)で表した場合に $6000\Omega \cdot F$ 以上であるとともに、高電界強度下においてもその値の低下率が低く、誘電体厚みを薄くしても信頼性に優れて定格電圧も高く、3000以上の高誘電率を示し、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するところのB特性及びEIA規格で規定するところのX7R特性を満足し、さらに高温、高温下での特性劣下もない優れた特性を示す。

【0013】したがって、この発明にかかる積層セラミックコンデンサは、内部電極としてニッケルまたはニッケル合金を用いることかできる。そのため、この発明によれば、従来のPd等の貴金属を用いたものと比較して、高温負荷、耐湿負荷特性等の耐候性能を含めた全ての特性を落とすことなく大幅なコストダウンを行うことが可能になる。

【0014】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態および実施例の詳細な説明から一層明らかとなるう。

【0015】

【発明の実施の形態】図1はこの発明の一実施例を示す断面図である。この積層セラミックコンデンサ10は、積層誘電体セラミック体12を含む。積層誘電体セラミック体12は、複数枚の第1の誘電体セラミック層14aおよび2枚の第2の誘電体セラミック層14bを積層することによって形成される。この積層誘電体セラミック体12では、第2の誘電体セラミック層14bが両端面に配置され、2枚の第2の誘電体セラミック層14bが複数枚の第1の誘電体セラミック層14aを挟み込むように、誘電体セラミック層14a、14bが積層される。これらの誘電体セラミック層14a、14bは、内部電極16を介して積層される。また、積層誘電体セラミック体12の両端面には、外部電極18、第1のメッキ被膜20aおよび第2のメッキ被膜20bがこの順に形成される。第1のメッキ被膜20aとしては、ニッケル、銅などが用いられ、第2のメッキ被膜20bとしては、半田、錫などが用いられる。すなわち、積層セラミックコンデンサ10は、直方体形状のチップタイプとなるように形成される。

【0016】次に、この発明にかかる積層セラミックコンデンサ10の製造方法について、製造工程順に説明する。

【0017】まず、積層誘電体セラミック体12が以下のように形成される。図2に示すように、チタン酸バリウムと、酸化イットリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化マグネシウムと、 $Li_2O-(TiO_2, SiO_2)-Al_2O_3$ とを主成分

とする酸化ガラスからなる材料粉末をスラリー化してシート状とした第1の誘電体セラミック層14a(グリーンシート)を用意し、その一面にニッケルまたはニッケル合金からなる内部電極16を形成する。なお、内部電極16を形成する方法は、スクリーン印刷などによる形成でもよいし、蒸着、メッキ法による形成でもよい。内部電極16が形成された第1の誘電体セラミック層14aは必要枚数積層され、図3に示す如く、内部電極16が形成されない第2の誘電体セラミック層14bにて挟んで圧着し、積層体とする。その後、この積層体を、還元性雰囲気中、所定の温度にて焼成し、積層誘電体セラミック体12が形成される。

【0018】次に、積層誘電体セラミック体12の両端面に、内部電極16と接続するように、二つの外部電極18が形成される。この外部電極18の材料としては、内部電極16と同じ材料を使用することができる。また、外部電極18の材料としては、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金等が使用可能であるが、積層セラミックコンデンサ10の使用用途、使用場所などを考慮に入れて、適当な材料が選択される。また、外部電極18は、材料となる金属粉末ペーストを、焼成により得た積層誘電体セラミック体12に塗布して、焼き付けることによって形成されるが、焼成前に塗布して、積層誘電体セラミック体12と同時に形成してもよい。この後、外部電極18上にニッケル、銅などのメッキを施し、第1のメッキ被膜20aが形成される。最後に、この第1のメッキ被膜20aの上に、半田、錫などの第2のメッキ被膜20bが形成され、チップ型の積層セラミックコンデンサ10が製造される。

【0019】

【実施例】

(実施例1) まず、出発原料として種々の純度の $TiCl_4$ と $Ba(NO_3)_2$ とを準備して秤量した後、蔞酸により蔞酸チタンバリウム($BaTiO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$)として沈澱させ、沈澱物を得た。この沈澱物を $1000^\circ C$ 以上の温度で加熱分解させて、表1に示す4種類のチタン酸バリウム($BaTiO_3$)を合成した。また、 $0.25Li_2O-0.65(0.30TiO_2 \cdot 0.70SiO_2)-0.10Al_2O_3$ (モル比)の組成割合になるように、各成分の酸化物、炭酸塩および水酸化物を秤量し、混合粉碎した後、蒸発乾燥して粉末を得た。この粉末をアルミナなつぽ中において、 $1300^\circ C$ に加熱溶融した後、急冷し、粉碎することによって、平均粒径が $1\mu m$ 以下の酸化物ガラスを得た。

【0020】

【表1】

BaTiO ₃ の 種 類	不 純 物 含 有 量 (重量%)					平 均 粒 径 (μ m)
	アルカリ金属酸化物	SrO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
A	0.003	0.012	0.001	0.010	0.005	0.60
B	0.020	0.010	0.003	0.019	0.008	0.56
C	0.012	0.179	0.018	0.155	0.071	0.72
D	0.062	0.014	0.001	0.019	0.004	0.58

【0021】次に、チタン酸バリウムのBa/Tiモル比mを調整するためのBaCO₃と、純度99%以上のSc₂O₃、Y₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、MnCO₃、NiO、Co₂O₃、MgOとを準備した。これらの原料粉末と酸化物ガラスとを表2に示す組成比となるように配合し、配合物を得た。この配合物に、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合

し、セラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法によってシート形成し、厚み14 μ mの矩形のセラミックグリーンシートを得た。次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。

【0022】

【表2】

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	焼成 温度 (℃)	誘電率 ϵ	誘電 損失 $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{20}$ (%)		容量温度変化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)			CR積(25℃) ($\Omega \cdot F$)		CR積(125℃) ($\Omega \cdot F$)		平均寿 命時間 (h)	耐湿負荷 試験での 不良数
				-25℃	85℃	-55℃	125℃	max	16V	160V	16V	160V		
*1	1280	2830	3.1	-4.8	18.0	-10.6	13.2	25.3	6100	2030	2140	510	52	0/72
*2	1300	半導体化のため測定不能												
*3	1280	3360	2.0	0.1	-7.5	-0.4	-8.9	8.9	6980	2970	2740	710	352	0/72
*4	1280	半導体化のため測定不能												
*5	1280	3280	2.2	-0.1	-9.5	-0.5	-10.5	10.5	4500	690	1520	350	229	0/72
*6	1280	3510	2.3	1.4	-14.6	1.1	-17.9	19.3	4100	1510	1480	390	235	0/72
*7	1350	焼結不足のため測定不能												
8	1280	3310	2.0	0.3	-10.0	-0.5	-11.2	12.0	7250	2900	2540	860	575	0/72
9	1280	3180	1.8	0.3	-8.3	-0.5	-8.5	9.6	6230	2500	2180	570	669	0/72
10	1300	3250	1.6	0.5	-9.1	-0.3	-10.3	10.5	7530	3010	2640	690	553	0/72
11	1300	3020	1.5	-0.3	-7.3	-1.1	-8.5	8.5	6800	2720	2380	620	613	0/72
12	1280	3290	1.8	0.2	-8.6	-0.6	-9.3	9.8	6280	2510	2200	570	663	0/72
13	1300	3100	1.6	0.1	-7.3	-0.7	-8.5	8.5	7840	3140	2740	710	531	0/72
14	1280	3150	1.7	-0.7	-6.3	-1.5	-7.5	8.0	6530	2610	2290	590	638	0/72
15	1300	3260	1.9	-0.2	-8.4	-1.0	-9.4	9.5	6910	2760	2420	630	603	0/72
16	1280	3350	1.5	1.1	-6.8	0.3	-12.3	12.5	7330	2930	2570	870	568	0/72
*17	1350	2230	1.9	0.0	-7.4	-0.8	-8.8	8.6	4920	1600	1510	380	264	8/72
*18	1300	3030	2.0	0.3	-8.3	-0.5	-9.1	9.1	6100	1850	1630	480	363	0/72
*19	1280	3520	2.1	1.5	-12.5	1.2	-18.9	20.1	6020	2130	2030	530	531	0/72
*20	1300	3290	1.9	1.3	-15.4	0.9	-17.3	18.1	6840	2210	2310	590	611	0/72
*21	1300	3260	1.8	0.2	-9.6	-0.2	-11.6	12.0	4630	1350	1210	360	210	0/72
*22	1300	3180	1.6	-0.2	-7.8	-1.0	-8.9	8.9	4860	1210	1060	330	236	0/72
*23	1300	3320	2.1	1.2	-10.0	0.5	-12.5	12.8	3950	1180	990	280	185	0/72
*24	1350	焼結不足のため測定不能												
*25	1350	2670	1.3	-0.5	-6.4	-1.4	-7.6	7.6	5100	1690	1420	410	523	18/72
*26	1260	2110	1.8	1.2	-12.6	0.9	-18.5	18.9	7020	2540	2360	580	567	0/72
*27	1280	2470	1.7	0.6	-5.1	0.5	-6.3	6.3	6950	2650	2320	540	506	0/72

【0025】このようにして得られた積層コンデンサの外形状は、幅；1.6mm、長さ；3.2mm、厚さ；1.2mmであり、内部電極間に介在される誘電体セラミック層の厚みは8 μ mであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は19であり、一層当たりの対向電極の面積は2.1mm²であった。

【0026】静電容量(C)および誘電損失($\tan \delta$)は、自動ブリッジ式測定器を用いて、周波数1KHz、1Vrms、温度25℃にて測定し、静電容量から誘電率(ϵ)を算出した。次に、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、温度25℃および125℃にて16Vおよび160Vの直流電圧を2分間印加して絶縁抵抗(R)を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。

【0027】なお、温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃と85℃での変化率($\Delta C/C_{20}$)と、25℃での静電容量を基準とした-55℃と125℃での変化率($\Delta C/C_{25}$)および-55℃～125℃の範囲内で絶対値としてその変化率が最大である値(| ΔC |max)を示

した。

【0028】また、高温負荷寿命試験として、各試料を36個ずつ、温度150℃にて直流電圧を100V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、高温負荷寿命試験は各試料の絶縁抵抗値(R)が10⁶ Ω 以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を示す。耐湿負荷試験は、各試料を72個ずつ、2気圧(相対湿度100%)、温度121℃にて直流電圧を16V印加した場合において、250時間経過するまでに絶縁抵抗値(R)が10⁶ Ω 以下になった試料の個数を示す。

【0029】以上の結果を表3に示した。

【0030】表1、表2、表3から明らかなように、この発明の積層コンデンサは、誘電率 ϵ が3,000以上と高く、誘電正接 $\tan \delta$ は2.5%以下で、温度に対する静電容量の変化率が、-25℃～85℃での範囲でJIS規格に規定するB特性規格を満足し、-55℃と125℃での範囲内でEIA規格に規定するX7R特性規格を満足する。

【0031】しかも、16Vおよび160Vで25℃において測定した絶縁抵抗は、CR積で表したときに、そ

れぞれ6,000Ω・F、2,000Ω・F以上と高い値を示す。16Vおよび160Vで125℃において測定した絶縁抵抗も、CR積で表したときに、それぞれ2,000Ω・F、500Ω・F以上と高い値を示す。また、平均寿命時間が500時間以上と長い上に、耐湿負荷試験においても不良の発生は認められない。さらに、焼成温度も1300℃以下と比較的低温で焼結可能である。

【0032】ここで、この発明の組成限定理由について説明する。

【0033】 $(1-\alpha-\beta)\{BaO\}_m \cdot TiO_2 + \alpha\{(1-x)M_2O_3 + xRe_2O_3\} + \beta(Mn_{1-y-z}Ni_yCo_z)O$ (ただし、 Re_2O_3 は、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 の中から選ばれる一種類以上、 M_2O_3 は、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 の中から選ばれる一種類以上)における限定理由について、まず述べる。

【0034】試料番号1のように、 $(M_2O_3 + Re_2O_3)$ 量 α が0.0025未満の場合、誘電率 ϵ が3,000以下と低く、また、誘電正接 $\tan\delta$ が2.5%を越え、静電容量の温度変化率も大きくなり、さらに、平均寿命時間が極端に短くなり、好ましくない。また、試料番号17のように、 $(M_2O_3 + Re_2O_3)$ 量 α が0.025を超えると、誘電率が3,000を超えず、絶縁抵抗が低下し、平均寿命時間が短くなり、また、焼結温度が高くなり、耐湿負荷試験において不良が発生し、好ましくない。

【0035】試料番号2のように、 (Mn, Ni, Co) 量 β が0.0025より小さくなると、還元性雰囲気中で焼成したとき磁器が還元され、半導体化して絶縁抵抗が低下してしまい、好ましくない。また、試料番号18のように、 (Mn, Ni, Co) 量 β が0.05を超えると、160V印加時および125℃における絶縁抵抗が低く、平均寿命時間が500時間よりも短くなり、好ましくない。さらに、試料番号21, 22, 23のように、Mnを全く含まない場合、絶縁抵抗が低下し、平均寿命時間が500時間よりも短くなり、好ましくない。

【0036】試料番号3のように、 $\{(1-x)M_2O_3 + xRe_2O_3\}$ の x の値が0の場合、平均寿命時間が500時間よりも短くなり、好ましくない。また、試料番号20のように x の値が0.5を超えると、静電容量の温度変化率が大きくなり、JIS規格のB特性およびEIA規格のX7R特性を満足しなくなり、好ましくない。

【0037】試料番号19のように、 $(M_2O_3 + Re_2O_3)$ 量 α と (Mn, Ni, Co) 量 β との比率 β/α が4よりも大きくなると、静電容量の温度変化率が大きくなり、好ましくない。

【0038】試料番号4, 5のように、モル比 m が1.000以下であると、半導体化したり、あるいは絶縁抵抗が低く、平均寿命時間が500時間よりも短くなり、好ましくない。また、試料番号24のように、モル比 m が1.035を超えると、1350℃でも焼結しなくなり、好ましくない。

【0039】試料番号6のように、MgO量が0.5モル未満の場合、160V印加時の絶縁抵抗(CR積)が2000Ω・Fを越えず、平均寿命時間が500時間よりも短くなり、静電容量の温度変化率がJIS規格のB特性およびEIA規格のX7R特性規格を満足せず、好ましくない。また、試料番号25のように、MgO量が5.0モルを超えると、焼結温度が高くなり、誘電率が3,000を越えず、絶縁抵抗が低下し、耐湿負荷試験において不良が発生し、好ましくない。

【0040】試料番号7のように、酸化物ガラスの量が0.2重量部未満の場合、1350℃でも焼結しなくなり、好ましくない。また、試料番号26のように、酸化物ガラスの量が3.0重量部を超えて含まれると、誘電率が低くなり、静電容量の温度変化率が大きくなり、好ましくない。

【0041】試料番号27のように、チタン酸バリウムに不純物として含有されるアルカリ金属量が0.02重量部よりも大きくなると、誘電率の低下を生じ、好ましくない。

【0042】(実施例2)誘電体粉末として、表1のAのチタン酸バリウムを用いて、 $97.0\{BaO\}_{1.010} \cdot TiO_2 + 0.7Y_2O_3 + 0.3Dy_2O_3 + 0.6MnO + 0.7NiO + 0.7CoO$ (モル比)に対して、MgOが1.2モルになるように配合された原料を準備し、実施例1と同様の方法で作製された表4に示す平均粒径1μm以下の酸化物ガラスを添加して、実施例1と同様の方法で、内部電極と電氣的に接続された銀からなる外部電極を形成した積層コンデンサを作製した。なお、ガラスの加熱溶融温度は、ガラスの組成に応じて1200℃～1500℃の範囲で調整した。なお、作製した積層コンデンサの外寸法などは、実施例1と同様である。

【0043】

【表4】

* 印はこの発明の範囲外

試料 番号	ガラス添加量 (重量%)	酸化物ガラスの成分				
		Li ₂ O	(Si _w Ti _{1-w})	w	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
101	1.00	20	80	0.3	0	0
102	1.00	10	80	0.6	5	5
103	0.80	10	70	0.5	20	0
104	0.80	35	45	1.0	10	10
105	1.50	45	45	0.5	10	0
106	1.50	45	55	0.3	0	0
107	1.00	20	70	0.6	5	5
108	1.00	20	70	0.4	10	0
109	1.20	30	60	0.7	5	5
110	1.20	30	60	0.8	10	0
111	2.00	40	50	0.6	5	5
112	2.00	40	50	0.9	0	10
* 113	1.50	10	85	0.4	5	0
* 114	2.00	5	75	0.6	10	10
* 115	1.20	20	55	0.5	25	0
* 116	1.00	45	40	0.8	0	15
* 117	0.80	50	45	0.7	5	0
118	1.20	25	75	0.9	0	0
* 119	1.50	25	75	1.0	0	0
120	1.00	35	65	0.9	0	0
* 121	1.50	35	65	1.0	0	0
* 122	1.20	20	70	0.2	0	10

【0044】そして、これらについて電気的特性を測定した。静電容量(C)および誘電損失($\tan \delta$)は、自動ブリッジ式測定器を用いて周波数1 KHz、1 V rms、温度25℃にて測定し、静電容量から誘電率(ϵ)を算出した。次に、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、16 Vおよび160 Vの直流電圧を2分間印加して、25℃および125℃での絶縁抵抗(R)を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。

【0045】なお、温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃と85℃での変化率($\Delta C/C_{20}$)と、25℃での静電容量を基準とした-55℃と125℃での変化率($\Delta C/C_{25}$)および-55℃と125℃の範囲内で絶対値と

してその変化率が最大である値($|\Delta C|_{\max}$)を示した。

【0046】また、高温負荷寿命試験として、各試料を36個ずつ、温度150℃にて直流電圧を100 V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、高温負荷寿命試験は各試料の絶縁抵抗値(R)が $10^6 \Omega$ 以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を示す。耐湿負荷試験は、各試料を72個ずつ、2気圧(相対湿度100%)、温度121℃にて直流電圧を16 V印加した場合において、250時間経過するまでに絶縁抵抗値(R)が $10^6 \Omega$ 以下になった試料の個数を示す。

【0047】以上の結果を表5に示した。

【0048】

【表5】

*印はこの発明の範囲外

試 料 番 号	焼 成 温 度 (°C)	誘 電 率 ϵ	誘 電 損 失 $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{10}$ (%)			容量温度変化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)			CR積(25°C) ($\Omega \cdot F$)		CR積(125°C) ($\Omega \cdot F$)		平均寿 命時間 (h)	耐湿負荷 試験での 不良数
				-25°C	85°C	-55°C	125°C	max		16V	160V	16V	160V		
101	1300	3210	1.7	-0.2	-8.5	-0.8	-10.5	12.0		2090	610	2090	610	529	0/72
102	1300	3350	2.0	0.1	-8.9	-0.2	-11.2	11.2		2180	630	2180	630	524	0/72
103	1300	3160	1.6	-0.3	-7.8	-0.7	-9.9	10.0		2050	590	2050	590	607	0/72
104	1280	3280	1.7	0.2	-8.5	-0.1	-10.8	11.5		2130	540	2130	540	633	0/72
105	1260	3010	1.5	-0.8	-5.9	-1.5	-7.8	8.2		2030	520	2030	520	581	0/72
106	1260	3080	1.5	-0.7	-6.8	-1.2	-8.5	9.0		2240	640	2240	640	590	0/72
107	1300	3100	1.6	-0.2	-7.5	-0.8	-8.9	8.9		2020	590	2020	590	600	0/72
108	1280	3250	1.7	0.1	-7.9	-0.2	-9.5	10.0		2120	610	2120	610	564	0/72
109	1280	3290	1.7	0.0	-8.2	-0.4	-10.3	10.3		2140	530	2140	530	539	0/72
110	1280	3330	1.9	0.1	-9.2	-0.2	-11.6	12.0		2450	580	2410	580	641	0/72
111	1280	3060	1.5	-0.3	-7.6	-1.1	-8.4	8.6		2250	640	2180	640	591	0/72
112	1260	3430	2.0	1.1	-8.9	0.5	-13.1	13.1		2520	650	2460	650	537	0/72
*113	1350					焼結不足のため測定不能									
*114	1350					焼結不足のため測定不能									
*115	1350	3250	1.7	0.2	-8.9	-0.2	-13.5	13.5		2230	531	2230	531	510	22/72
*116	1350					焼結不足のため測定不能									
*117	1350					焼結不足のため測定不能									
118	1300	3120	1.7	-0.4	-8.6	-1.1	-10.5	10.5		2250	650	2250	650	514	0/72
*119	1350	3240	1.9	0.2	-9.1	-0.1	-12.5	13.0		2190	560	2190	560	536	6/72
120	1300	3260	1.9	-0.3	-8.2	-0.9	-9.6	9.8		2080	540	2080	540	587	0/72
*121	1350	3100	2.0	0.3	-8.5	0.1	-13.5	13.5		2030	610	2030	610	547	12/72
*122	1350	3040	1.8	0.1	-8.7	-0.2	-12.4	12.4		2190	520	2190	520	603	7/72

【0049】表4、表5から明らかなように、この発明の酸化物ガラスを添加含有した誘電体セラミック層から構成される積層コンデンサは誘電率 ϵ が3,000以上と高く、誘電正接 $\tan \delta$ は2.5%以下で、温度に対する静電容量の変化率が、-55°Cと125°Cでの範囲内でEIA規格に規定するX7R特性規格を満足する。

【0050】しかも、16Vおよび160Vで25°Cにおいて測定した絶縁抵抗は、CR積で表したときに、それぞれ6,000 $\Omega \cdot F$ 、2,000 $\Omega \cdot F$ 以上と高い値を示す。16Vおよび160Vで125°Cにおいて測定した絶縁抵抗も、CR積で表したときに、それぞれ2,000 $\Omega \cdot F$ 、500 $\Omega \cdot F$ 以上と高い値を示す。

また、平均寿命時間が500時間以上と長い上に、耐湿負荷試験においても不良の発生は認められない。さらに、焼成温度も1300°C以下と比較的低温で焼結可能である。

【0051】これに対して、この発明の $Li_2O-(Si, Ti)O_2-Al_2O_3-ZrO_2$ からなる酸化物について、 $\{Li_2O, (Si_w Ti_{1-w})O_2, M\}$ （ただし、 $0.30 \leq w \leq 1.0$ 、Mは Al_2O_3 および ZrO_2 から選ばれる少なくとも1種類）の図4に示す三角図としたときに、 Li_2O が20%、 $(Si, Ti)O_2$ が80%、Mが0%の組成を示す点Aと、 Li_2O が10%、 $(Si, Ti)O_2$ が80%、Mが10

%の組成を示す点Bと、 Li_2O が10%、 $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ が70%、Mが20%の組成を示す点Cと、 Li_2O が35%、 $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ が45%、Mが20%の組成を示す点Dと、 Li_2O が45%、 $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ が45%、Mが10%の組成を示す点Eと、 Li_2O が45%、 $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ が55%、Mが0%の組成を示す点Fとを結ぶ6本の直線で囲まれた範囲に限定したのは、この範囲外の組成であれば、試料番号113～117のように焼結性が著しく低下したり、焼結したとしても耐湿負荷試験において不良が発生するためである。6本の直線で囲まれた範囲内であっても、点A～F上の組成かつ $\phi=1.0$ の場合には、試料番号119、121のように、焼結温度が高くなり、耐湿負荷試験において不良が発生し、好ましくない。また、 ϕ の値が0.30未満の場合には、試料番号122に示すように、焼結温度が高くなり、耐湿負荷試験において不良が発生し、好ましくない。

【0052】なお、上記実施例では、チタン酸バリウムとして、蔭酸法により作製した粉末を用いたが、これに限定するものではなく、アルコキシド法あるいは水熱合成法により作製されたチタン酸バリウム粉末を用いてもよい。これらの粉末を用いることにより、本実施例で示した特性よりも向上することも有り得る。また、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化ニッケルなども、酸化物粉末を用いたが、これに限定されるものではなく、こ

の発明の範囲の誘電体セラミック層を構成するように配合すれば、アルコキシド、有機金属などの溶液を用いても、得られる特性を何ら損なうものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例を示す断面図である。

【図2】積層前の第1の誘電体セラミック層の一例を示す平面図である。

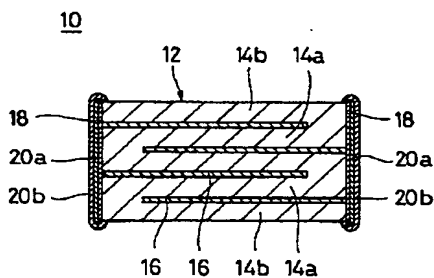
【図3】積層誘電体セラミック体を第1の誘電体セラミック層および第2の誘電体セラミック層を積層することによって形成する状態を示す分解斜視図である。

【図4】添加成分である $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系の酸化物の組成範囲を示す $\{\text{Li}_2\text{O}, (\text{Si}_w, \text{Ti}_{1-w})\text{O}_2, \text{M}\}$ (Mは Al_2O_3 および ZrO_2 から選ばれる少なくとも1種類)の3成分組成図である。

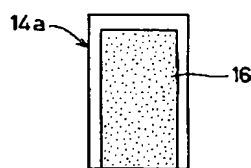
【符号の説明】

- 10 積層セラミックコンデンサ
- 12 積層誘電体セラミック体
- 14a 第1の誘電体セラミック層
- 14b 第2の誘電体セラミック層
- 16 内部電極
- 18 外部電極
- 20a 第1のメッキ被膜
- 20b 第2のメッキ被膜

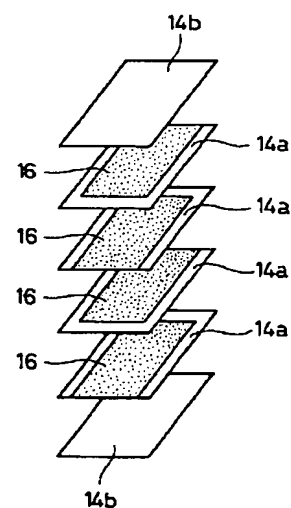
【図1】



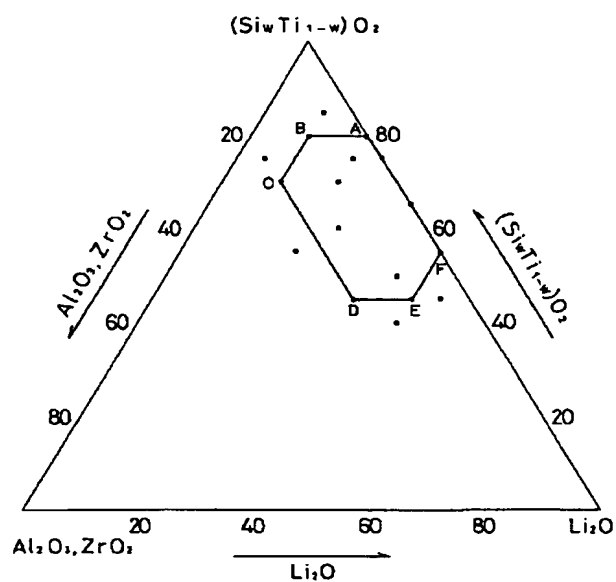
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浜 地 幸 生
 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式
 会社村田製作所内